

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift  
⑪ DE 3503458 C2

⑳ Aktenzeichen: P 35 03 458.0-43  
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 85  
㉒ Offenlegungstag: 8. 8. 85  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 9. 8. 90

⑤① Int. Cl. 5:  
C08J 3/24

C 08 F 265/02  
C 08 F 251/00  
C 08 L 33/02  
C 08 L 51/02  
C 08 K 3/22  
C 08 K 3/38  
B 01 J 20/28  
A 01 G 25/00  
A 61 F 13/15

DE 3503458 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③④ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
04.02.84 JP 19084/84

⑦③ Patentinhaber:  
Arakawa Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:  
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑦② Erfinder:  
Makita, Muneharu, Takatsuki, Osaka, JP; Tani ku,  
Shozo, Nara, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

GB	21 19 384
US	40 61 846
US	40 68 502
US	39 66 679

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes

DE 3503458 C2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes mit einem guten Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserabsorptionsrate.

5 Wasser absorbierende Harze werden für die Herstellung von Damenbinden, Tampons, Windeln, Wegwerf-Staubtüchern und anderen Hygieneartikeln sowie als Wasser zurückhaltende Agentien auf den Gebieten der Landwirtschaft und des Gartenbaus verwendet. Sie werden auch zum Zwecke der Koagulation von Schlamm, zur Verhinderung der Kondensation von Tau auf Baumaterialien, zur Dehydratation von Öl und dgl. verwendet.

10 Zu bekannten Wasser absorbierenden Harzen dieses Typs gehören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyethylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-Pfropfcopolymeren, teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze und Vinylalkohol-Acrylsäuresalz-Copolymere. Diese bekannten Harze haben jedoch bestimmte Nachteile, beispielsweise ein unbefriedigendes Absorptionsvermögen, eine geringe Gelfestigkeit trotz eines hohen Absorptionsvermögens (falls ein solches erreicht wird), oder sie bilden ein klebriges Gel durch Wasserabsorption oder haben eine niedrige Wasserabsorptionsrate.

15 Es ist bekannt, daß die Wasserabsorptionsrate erhöht werden kann durch Erhöhung der Vernetzungsdichte eines Wasser absorbierenden Harzes, dies hat jedoch den Nachteil, daß dabei gleichzeitig das Absorptionsvermögen, das die wichtigste Eigenschaft des Wasser absorbierenden Harzes ist, verringert wird, weil die Vernetzungsdichte zu hoch wird.

20 Ein bekanntes Verfahren zur Erhöhung der Wasserabsorptionsrate eines Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man das Wasser absorbierende Harz mit Wasser mischt in Gegenwart eines hydrophilen organischen Lösungsmittels, z. B. eines niederen Monohydroxyalkohols, um das Wasser in dem Alkohol zu lösen oder zu dispergieren, wodurch das Wasser von dem Harz im wesentlichen gleichmäßig absorbiert wird, das Harz mit dem gleichmäßig darin absorbierten Harz vernetzt und dann trocknet.

25 Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens wird es als vorteilhaft angesehen, die Vernetzung bis zur Erreichung eines Zustandes durchzuführen, in dem eine große Menge Wasser von dem Harz absorbiert wird. In der Praxis ist jedoch die absorbierbare Menge an Wasser begrenzt und außerdem kann eine Aggregation der Harzteilechen, die im gequollenen Zustand vorliegen, auftreten, selbst wenn die von dem Harz absorbierte Wassermenge gering ist, was leicht zu einer unerwünschten Klumpenbildung führt. Das Verfahren ist somit schlecht in der Handhabung bzw. praktischen Durchführung, so daß es für kommerzielle Zwecke kaum geeignet ist.

30 Bei der praktischen Durchführung dieses bekannten Verfahrens ist es daher erforderlich, die Wasser absorbierenden Harzteilechen durch Zugabe einer geringen Menge Wasser in Gegenwart einer großen Menge eines hydrophilen organischen Lösungsmittels in einen in Wasser aufgequollenen Zustand zu überführen, wodurch eine Aggregation der Harzteilechen verhindert wird, die sonst während der Vernetzung auftreten würde. Wenn dieses Verfahren in dieser Weise durchgeführt wird, treten jedoch andere Probleme auf, wie z. B. hohe Produktionskosten und eine geringe Produktivität.

Dies gilt auch für die aus der GB-PS 21 19 384 und den US-PS 39 66 679, 40 56 502 und 40 61 846 bekannten Verfahren zur Herstellung Wasser absorbierender, carboxylgruppenhaltiger Polymerer, in denen Vernetzungsmittel verwendet werden.

40 Nach den Angaben in GB-PS 21 19 384 wird ein Wasser absorbierender Formkörper hergestellt durch Mischen von 100 Gew.-Teilen eines Wasser absorbierenden Harzpulvers, das eine Carboxylgruppe aufweist, mit 0,01 bis 10 Gew.-Teilen eines Vernetzungsmittels, das pro Molekül mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweist, die mit der Carboxylgruppe reagieren können, und Umsetzen des Wasser absorbierenden Harzpulvers mit dem Vernetzungsmittel, um die Molekülketten mindestens in der Nähe der Oberfläche des absorbierenden Harzpulvers zu vernetzen.

45 Nach den Angaben in den US-PS 39 66 679, 40 56 502 und 40 61 846 werden in Wasser quellbare Absorptions-Formkörper hergestellt aus freie Carboxylgruppen enthaltenden synthetischen Polyelektrolyten, die in Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit einem niederen Alkohol, gelöst und dann mit einem geeigneten Vernetzungsmittel, beispielsweise einer Bisoxazolin- oder Bisiminooxazolin-Verbindung unter Erhitzen umgesetzt werden unter gleichzeitiger Entfernung des Lösungsmittels aus dem Absorptions-Formkörper.

50 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Wasser absorbierendes Harz mit einem guten Wasserabsorptionsvermögen bei gleichzeitig hoher Wasserabsorptionsrate auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise herzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst werden kann, daß die Vernetzung des Wasser absorbierenden Harzes in Gegenwart eines Pulvers aus einem feinteiligen Metalloxid durchgeführt wird.

60 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Wasser absorbierendes Harz, das Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als eine Aufbaukomponente desselben enthält, in Gegenwart eines Pulvers aus einem feinteiligen Metalloxid ein Vernetzungsmittel und Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung des Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken.

65 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise möglich, in hoher Ausbeute und mit gutem Wirkungsgrad ein Wasser absorbierendes Harz herzustellen, das nicht nur ein gutes Wasserabsorptionsvermögen, sondern gleichzeitig auch eine hohe Wasserabsorptionsrate aufweist, ohne daß es erforderlich ist, irgendwelche hydrophilen organischen Lösungsmittel zu verwenden, deren Verwendung bisher als unerläßlich angesehen wurde.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendete Wassermenge beträgt vorzugswei-

se 5 bis 60 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes.

Das Pulver aus einem feinteiligen Metalloxid wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes verwendet.

Als feinteiliges Metalloxid wird vorzugsweise feinteiliges Siliciumdioxid, Titandioxidpulver und/oder Aluminiumoxidpulver verwendet.

Als Vernetzungsmittel wird vorzugsweise eine polyfunktionelle Verbindung verwendet, die mit einem in dem Wasser absorbierenden Harz vorhandenen funktionellen Gruppe reagieren kann, wobei die Verwendung einer Diglycidylätherverbindung, eines polyvalenten Metallsalzes und/oder einer Halogenepoxyverbindung besonders bevorzugt ist.

Als Wasser absorbierendes Harz wird vorzugsweise ein vernetztes Acryl- oder Methacrylsäurepolymer, ein vernetztes Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropfcopolymer und/oder ein vernetztes Acryl- oder Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpolymer und/oder ihre Alkali- oder Erdalkalimetallsalze verwendet.

Die Wasser absorbierenden Harze, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren modifiziert werden können, unterliegen keinen speziellen Beschränkungen, so lange sie unter den Aufbaukomponenten aus einem Homopolymeren oder Copolymeren eine Monomereinheit mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes enthalten. Zu den erfindungsgemäß verwendbaren Wasser absorbierenden Harzen gehören beispielsweise vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropfcopolymere, vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpolymer und deren Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise vernetzte Produkte von Acrylsäure (oder Salzen davon)-Homopolymeren, Acrylsäure (oder Salzen davon)-Methacrylsäure (oder Salzen davon)-Pfropfcopolymeren; vernetzte Polysaccharid-Alkylacrylat- oder -Methacrylat-Pfropfcopolymer-Hydrolysate, vernetzte Polysaccharid-Acrylnitril-Pfropfcopolymer-Hydrolysate und vernetzte Polysaccharid-Acrylamid-Copolymer-Hydrolysate, beispielsweise vernetzte Produkte von hydrolysiertem Stärke-Ethylacrylat-Pfropfcopolymeren, hydrolysierten Stärke-Methylmethacrylat-Pfropfcopolymeren, hydrolysierten Stärke-Acrylnitril-Pfropfcopolymeren und hydrolysierten Stärke-Acrylamid-Pfropfcopolymeren; vernetzte Acrylacrylat- oder -methacrylat-Vinylacetat-Copolymerhydrolysate, wie vernetzte Produkte von hydrolysierten Ethylmethacrylat-Vinylacetat-Copolymeren und hydrolysierten Methacrylat-Vinylacetat-Copolymeren; vernetzte Stärke-Acrylnitril-Acrylamid-2-methylpropanesulfonsäure-Pfropfcopolymer-Hydrolysate; vernetzte Stärke-Acrylnitril-Vinylsulfonsäure-Pfropfcopolymer-Hydrolysate; und vernetzte Natriumcarboxymethylcellulose. Diese können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden.

Unter den obengenannten Wasser absorbierenden Harzen bevorzugt sind vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder Methacrylsäure-Pfropfcopolymere, vernetzte Acryl- oder -Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpolymer und Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze dieser Polymeren.

Die Wasser absorbierenden Harze werden in Form von Teilchen verwendet. So lange sie in Form von Teilchen, wie z. B. eines Pulvers oder in Form von Granulat, vorliegen, unterliegen die Teilchengröße und ihre Gestalt keinen speziellen Beschränkungen. Im allgemeinen ist jedoch eine Teilchengröße von etwa 2,0 bis etwa 0,025 mm bevorzugt.

Das erfindungsgemäß in Form eines Pulvers verwendete feinteilige Metalloxid umfaßt beispielsweise Siliciumdioxidpulver, hydratisiertes Aluminiumoxidpulver, hydratisiertes Titanoxidpulver, Anhydride dieser Metalloxide und Pulver von Materialien, die diese Metalloxidhydrate oder -anhydride als Hauptkomponente enthalten. Sie können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Das Kristallsystem des anorganischen Materials ist nicht kritisch. So können beispielsweise im Falle von Aluminiumoxidpulver die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Formen in gleicher Weise verwendet werden. Auch kann es sich im Falle von Titanoxid handeln um  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ . Außerdem ist im Falle von Hydratpulvern der Hydratationsgrad nicht kritisch. So sind beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pulver,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Pulver und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Pulver in gleicher Weise verwendbar als Aluminiumoxidhydratpulver und das Titandioxidhydratpulver kann sein  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pulver oder  $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Pulver. Beispiele für die obengenannten Pulver von Materialien, welche die Metalloxidhydrate oder -anhydride als Hauptkomponente enthalten, sind beispielsweise solche, die hauptsächlich enthalten hydratisiertes Siliciumdioxid und/oder wasserfreies Siliciumdioxid (nachstehend als "feines Siliciumdioxid" bezeichnet), wie z. B. kolloidales Siliciumdioxid, weißer Kohlenstoff und ultrafeines Siliciumdioxid, solche, die hauptsächlich enthalten hydratisiertes und/oder wasserfreies Aluminiumoxid, wie z. B. hydratisiertes plattenförmiges Aluminiumoxid und hydratisiertes faserförmiges Aluminiumoxid, und solche, die hauptsächlich enthalten hydratisiertes und/oder wasserfreies Titanoxid vom Rutil- oder Anatas-Typ. Unter diesen inerten anorganischen Pulvern bevorzugt sind feines Siliciumdioxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver. Das anorganische Pulver hat vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,001 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,005 bis 1  $\mu\text{m}$ . In jedem Falle ist es bevorzugt, daß das anorganische Pulver die Eigenschaft hat, die Dispergierbarkeit der Wasser absorbierenden Harzteilechen, die durch die Wasserabsorption im gequollenen Zustand vorliegen, zu verbessern, insbesondere ihr Fließvermögen zu verbessern.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Vernetzungsmitteln handelt es sich um solche mit 2 oder mehr funktionellen Gruppen, die mit einer in dem Wasser absorbierenden Harz, das modifiziert werden soll, vorhandenen funktionellen Gruppe, wie z. B. Carboxylgruppe oder ihrem Salz, Hydroxylgruppe, Sulfogruppe oder Aminogruppe, reagieren können. Es können beliebige derartige Vernetzungsmittel ohne jede spezielle Beschränkung verwendet werden. Zu solchen Vernetzungsmitteln gehören beispielsweise die Glycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze, Halogenepoxyverbindungen, Aldehydverbindungen und Isocyanatverbindungen.

Typische Beispiele für die obengenannten Glycidylätherverbindungen sind beispielsweise Ethylen- oder Poly-

ethylenglykoldiglycidyläther, Propylen- oder Polypropylenglykoldiglycidyläther und Glycerin- oder Polyglycerindiglycidyläther. Unter ihnen ist der Ethylenglykoldiglycidyläther am meisten bevorzugt.

Als obengenannte polyvalente Metallsalze können beispielsweise erwähnt werden, Verbindungen, die durch ionische Reaktion mit der funktionellen Gruppe, wie z. B. einer Carboxylgruppe, die in dem Wasser absorbierenden Harz vorliegt, Vernetzungen bilden können. Typische Beispiele dafür sind Halogenide, Sulfate und Nitrate von zweiwertigen Metallen (wie Magnesium, Calcium, Barium, Zink) oder dreiwertigen Metallen (wie Aluminium, Eisen) und insbesondere Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisen(III)chlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Poly(aluminiumchlorid), Eisen(III)nitrat, Calciumnitrat und Aluminiumnitrat.

Typische Beispiele für die obengenannten Halogenepoxyverbindungen sind beispielsweise Epichlorhydrin, Epibromhydrin und  $\alpha$ -Methylepichlorhydrin. Typische Beispiele für die Aldehydverbindungen sind beispielsweise Glutaraldehyd und Glyoxal. Typische Beispiele für die Isocyanatverbindungen sind beispielsweise 2,4-Tolyldiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat.

Die Vernetzungsmittel können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Vorzugsweise wird ein geeignetes Vernetzungsmittel ausgewählt in Abhängigkeit von der Art des zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes. Der Zweck ihrer Verwendung besteht darin, dem Wasser absorbierenden Harz wieder eine vernetzte Struktur zu verleihen, wodurch die Eigenschaften des zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes verbessert werden. Unter den obengenannten Vernetzungsmitteln sind Diglycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze und Halogenepoxyverbindungen für diesen Zweck besonders gut geeignet.

Erfindungsgemäß wird eine Mischung aus Wasser absorbierenden Harzteilen, Wasser, einem Pulver aus einem feinteiligen Metalloxid und einem Vernetzungsmittel bei erhöhter Temperatur gerührt, um die Vernetzung des Harzes zu bewirken, während Wasser abdestilliert wird. Das Wasser und das Vernetzungsmittel werden von dem Harz absorbiert und die Harzteile liegen beim Rühren im halbgequollenen Zustand vor. Auf 100 Gew.-Teile eines zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes werden verwendet 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teile des feinteiligen Metalloxid-Pulvers und 5 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-Teile Wasser.

Wenn die Menge des feinteiligen Metalloxid-Pulvers weniger als 0,1 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes beträgt, führt das Rühren des Harzes im halbgequollenen Zustand leicht zu einer Aggregation der Harzteile, so daß kein gleichmäßiges Fortschreiten der Vernetzungsreaktion erzielt wird oder das Fortschreiten der Vernetzungsreaktion selbst erschwert wird. Auch wenn das feinteilige Metalloxid in einer Menge von mehr als 30 Gew.-Teilen verwendet wird, ist ein zusätzlicher Effekt kaum zu beobachten und es kann vielmehr eine Tendenz zur Abnahme des Absorptionsvermögens pro Gewichtseinheit des Wasser absorbierenden Harzes auftreten.

Wenn Wasser in einer Menge von weniger als 5 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes verwendet wird, weist das durch weitere Vernetzung modifizierte Wasser absorbierende Harz noch eine unbefriedigende Festigkeit und Klebrigkeit des durch die Wasserabsorption gebildeten Gels auf. Wenn die Wassermenge mehr als 65 Gew.-Teile beträgt, tritt eine Aggregation der Harzteile in dem halbgequollenen Zustand auf, was zur Klumpenbildung führt, so daß die Vernetzungsreaktion nicht gleichmäßig fortschreitet. Wenn Wasser in einer Menge von 5 bis 65 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-Teilen verwendet wird, kann ein modifiziertes, Wasser absorbierendes Harz mit einem guten Absorptionsvermögen und sowohl mit einer hohen Wasserabsorptionsrate als auch mit einer hohen Gelfestigkeit erhalten werden, das durch die Wasserabsorption nicht klebrig wird. Darüber hinaus ist bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Verwendung irgendeines hydrophilen organischen Lösungsmittels wie beim Stand der Technik nicht erforderlich und eine Klumpenbildung als Folge einer Aggregation der gequollenen Harzteile kann verhindert werden allein durch die Anwesenheit des inerten anorganischen Pulvers, so daß das Reaktionssystem homogen wird und die Vernetzungsreaktion in einem Zustand, bei dem eine Rührung ganz gut möglich ist, leicht durchgeführt werden kann. Außerdem wird, wie oben angegeben, erfindungsgemäß überhaupt kein organisches Lösungsmittel verwendet und deshalb kann der volumetrische Wirkungsgrad bei der Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes (die Ausbeute pro Volumeneinheit der Apparatur) in starkem Ausmaß erhöht werden. Außerdem sind Stufen zur Abtrennung (Rückgewinnung) und Reinigung des organischen Lösungsmittels nicht erforderlich und dies kann zur Herabsetzung der Kosten bei der Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes beitragen.

Die Menge des Vernetzungsmittels variiert in Abhängigkeit von der Art des Vernetzungsmittels und der Art des zu modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes, der Wassermenge, der Art und Menge des feinteiligen Metalloxid-Pulvers, dem beabsichtigten Zweck des Wasser absorbierenden Harzes und anderen Faktoren. Im allgemeinen wird das Vernetzungsmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis etwa 5,0%, vorzugsweise von 0,01 bis 1,0%, bezogen auf das verwendete Wasser absorbierende Harz, verwendet. Im allgemeinen führt die Verwendung einer geringeren Menge an Vernetzungsmittel als 0,005% zu geringen Modifikationseffekten und wenn die Menge mehr als 5% beträgt, wird der Vernetzungsgrad so hoch, daß das Absorptionsvermögen abnimmt.

Das erfindungsgemäße modifizierte Wasser absorbierende Harz wird beispielsweise hergestellt durch Mischen eines zu modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes mit einem Pulver aus einem feinteiligen Metalloxid, anschließende Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Vernetzungsmittels unter Rühren oder alternativ getrennter Zugabe eines Vernetzungsmittels und von Wasser unter Rühren, Erhöhen der Temperatur des Reaktionssystems auf einen vorgegebenen Wert, um die Vernetzungsreaktion zu bewirken, und Fortsetzung der Reaktion, während das zugegebene Wasser aus dem System unter üblichem Druck oder vermindertem Druck entfernt wird, wobei man das gewünschte Wasser absorbierende Harz erhält.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung des modifizierten Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man ein zu modifizierendes, Wasser absorbierendes Harz mit einem Pulver aus einem feinteiligen Metalloxid mischt, die Mischung auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt, eine wäßrige Lösung eines Vernetzungsmittels

(oder getrennt ein Vernetzungsmittel und Wasser) unter Rühren zugibt und dann die Mischung bei einer vorgegebenen Temperatur unter Rühren hält, um die Vernetzung zu bewirken, und trocknet.

Bei den vorstehend beschriebenen Verfahren unterliegt die Art der Zugabe des Vernetzungsmittels und des Wassers keinen speziellen Beschränkungen. Es sind beliebige Arten anwendbar, so lange vorgegebene Mengen des Vernetzungsmittels und des Wassers im wesentlichen gleichmäßig den Wasser absorbierenden Harzteilen zugegeben werden können. Vom industriellen Standpunkt aus betrachtet sind das sogenannte Berieselungsverfahren und das Sprühverfahren bevorzugt.

Die Art der Durchführung des Rührens während der Zugabe des Vernetzungsmittels und des Wassers zu den Harzteilen oder während der nachfolgenden Vernetzungsreaktion unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. Es können beliebige Arten angewendet werden, die eine im wesentlichen gleichmäßige Durchmischung dieser Komponenten ergeben. Es können beispielsweise Rührer, pneumatische Rührer, Kneter und Pipeline-Mischer mit verschiedenen Typen und Formen der Rührblätter verwendet werden.

Die für eine glatte Durchführung der Vernetzungsreaktion geeigneten Temperaturbedingungen variieren in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Vernetzungsmittels, der Art und Menge des feinteiligen Metalloxid-Pulvers, dem beabsichtigten Zweck des modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes und anderen Faktoren und können daher nicht spezifisch angegeben werden. Es ist jedoch im allgemeinen bevorzugt, die Reaktion innerhalb des Temperaturbereiches von 40 bis 150°C durchzuführen.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene modifizierte, Wasser absorbierende Harz weist ein hohes Absorptionsvermögen auf und kann Wasser in einer hohen Absorptionsrate absorbieren. Auch ergibt es ein Gel, das nicht-klebrig ist und eine hohe Gelfestigkeit aufweist. Ferner kann erfindungsgemäß das wie oben angegeben modifizierte, Wasser absorbierende Harz leicht und wirkungsvoll hergestellt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein zerlegbarer 300 ml-3-Hals-Kolben wurde mit 100 g eines Pulvers eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb") und 3 g feinteiligem Siliciumdioxid (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Aerosil", durchschnittliche Teilchengröße 0,012 µm) beschickt. Das Ganze wurde unter Verwendung eines Rührers gut gerührt und eine Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in 25 g Wasser, wurde portionsweise in den Kolben gegeben, während gerührt wurde, bis eine gleichmäßige Dispersion erhalten worden war. Die resultierende Mischung wurde dann etwa 1 h lang auf etwa 120°C erhitzt, um das Polymere zu vernetzen, während Wasser abdestilliert wurde. Danach wurde das restliche Wasser unter vermindertem Druck (etwa 4 kPa) etwa 10 min lang abdestilliert, wobei man 95 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes erhielt.

Unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren wurden bei dem dabei erhaltenen Wasser absorbierenden Harz das Wasserabsorptionsvermögen, die Wasserabsorptionsrate, die Gelfestigkeit und die Gelklebrigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in der weiter unten folgenden Tabelle zusammen mit dem Ergebnis der Beobachtung des Zustandes des Wasser absorbierenden Harzes während der Vernetzungsreaktion angegeben.

#### Wasserabsorptionsvermögen

In einen 200 ml-Becher wurden 150 g entionisiertes Wasser und 0,12 g des erfindungsgemäß erhaltenen Wasser absorbierenden Harzes gegeben. Nach 30-minütigem Stehenlassen wurde das Harz durch ein Drahtnetz mit einer Maschenweite von 0,074 mm filtriert und das Abstromwasser wurde gewogen und das Absorptionsvermögen wurde unter Anwendung der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Absorptionsvermögen} = \frac{(\text{Gewicht des zu Beginn zugegebenen Wassers}) - (\text{Gewicht des Abstromwassers})}{(\text{Gewicht des Wasser absorbierenden Harzes})}$$

#### Wasserabsorptionsrate

In einen 100 ml-Becher wurden 50 g physiologische Kochsalzlösung (0,9 gew.-%ige wäßrige Lösung von Natriumchlorid) und ein Rührstab gegeben. Während des Rührens mit 600 UpM auf einem Magnetrührer wurden 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes zugegeben, wobei eine Gelierung auftrat als Folge der Wasserabsorption und des Aufquellens, was zur Abnahme des Fließvermögens und zum Verschwinden des Wirbels um das Rührzentrum herum führte. Die Zeit von der Zugabe des Harzes bis zum Verschwinden des Wirbels wurde gemessen und als Index für die Wasserabsorptionsrate angegeben.

#### Gelfestigkeit

Es wurde ein Gel gebildet durch Mischen von 60 g physiologischer Kochsalzlösung mit 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes (dieses Gel wird nachstehend als "30-fach-Gel" bezeichnet) und es wurde die Härte des Gels gemessen unter Verwendung eines handelsüblichen Neocurdometers. Unter Härte ist die elastische Kraft beim Bruch des Gels zu verstehen.



## Klebrigkeit des Gels

Im allgemeinen besteht die Neigung, daß Materialien, die eine Bruchkraft aufweisen, keine Konsistenz besitzen, während Materialien, die eine Konsistenz besitzen, keine Bruchkraft aufweisen. Daher wurde die Bruchkraft oder Konsistenz des 30-fach-Gels gemessen unter Verwendung des Neocurdometers und die Klebrigkeit des Gels wurde an Hand des gemessenen Wertes abgeschätzt. Der hier verwendete Ausdruck "Bruchkraft" steht für eine Kraft, die erforderlich ist, um den elastischen Körper an der Grenze der Elastizitätskraft zu brechen oder zu zerreißen, und unter dem hier verwendeten Ausdruck "Konsistenz" ist die scheinbare Viskosität zu verstehen, die in Form einer Reibungskraft dem Gelfluß entgegenwirkt.

10

## Beispiele 2 bis 13 und Vergleichsbeispiele 2 und 5

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden modifizierte, Wasser absorbierende Harze hergestellt, wobei diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Reaktionssysteme angewendet wurden, und es wurden ihre physikalischen Eigenschaften ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

15

## Vergleichsbeispiel 1

In einen zerlegbaren 1 l-Drei-Hals-Kolben wurden 100 g eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb") gegeben und es wurden 200 g Methanol in den Kolben gegeben und es wurde gründlich gerührt mit einem Rührer, um die Polymerteilchen zu dispergieren. Dem Kolben wurde eine Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in einem Gemisch aus 100 g Methanol und 30 g Wasser, zugetropft zur Herstellung einer Aufschlämmung. Die Aufschlämmung wurde unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung des Polymeren zu bewirken, während Methanol und Wasser abdestilliert wurden. Das zurückbleibende Methanol und das zurückbleibende Wasser wurden dann unter vermindertem Druck (4 kPa) 30 min lang abdestilliert, wobei man 90 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes erhielt.

25

Das erhaltene modifizierte Wasser, absorbierende Harz wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben zusammen mit dem Zustand des Harzes, der während der Vernetzungsreaktion beobachtet wurde.

30

## Vergleichsbeispiele 3, 4 und 6

Die Verfahren des Beispiels 1 wurden wiederholt, wobei diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Reaktionssysteme verwendet wurden, es wurden jedoch die gewünschten Produkte nicht erhalten wegen des Auftretens einer Blockierung der Polymerteilchen während der Zugabe von Wasser oder der Vernetzungsreaktion.

35

Tabelle

40		Reaktionssystem (g) Wasser absorbierendes Harz	anorganisches Pulver	Vernetzungsmittel	Lösungsmittel	Ausbeute (g)
45	Beisp. 1	*) (100)	**) (3)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	95
	Beisp. 2	Resin A (100)	**) (3)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	96
	Beisp. 3	Resin B (100)	**) (3)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	96
	Beisp. 4	*) (100)	**) (3)	EGDG (0,2)	Wasser (10)	96
	Beisp. 5	*) (100)	**) (3)	EGDG (0,2)	Wasser (50)	96
50	Beisp. 6	*) (100)	**) (3)	EGDG (0,05)	Wasser (25)	95
	Beisp. 7	*) (100)	**) (3)	EGDG (1,0)	Wasser (25)	96
	Beisp. 8	*) (100)	**) (1)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	94
	Beisp. 9	*) (100)	**) (10)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	103
	Beisp. 10	*) (100)	TiO <sub>2</sub> (3)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	95
55	Beisp. 11	*) (100)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	95
	Beisp. 12	*) (100)	**) (3)	Epichlorohydrin (0,3)	Wasser (25)	95
	Beisp. 13	*) (100)	**) (3)	MgCl <sub>2</sub> (0,6)	Wasser (25)	95
	Vergl.-Beisp. 1	*) (100)	—	EGDG (0,2)	Methanol (300)	90
					Wasser (30)	
60	Vergl.-Beisp. 2	*) (100)	**) (3)	EGDG (0,2)	Methanol (25)	93
	Vergl.-Beisp. 3	*) (100)	—	EGDG (0,2)	Wasser (25)	—
	Vergl.-Beisp. 4	*) (100)	**) (20)	EGDG (0,2)	Wasser (120)	—
	Vergl.-Beisp. 5	*) (100)	**) (3)	EGDG (0,2)	Wasser (3)	92
65	Vergl.-Beisp. 6	*) (100)	**) (0,5)	EGDG (0,2)	Wasser (25)	—

Tabelle — Fortsetzung

	Zustand während der Reaktion	Wasserabsorp- tionsvermögen	Wasserabsorp- tionsrate (s)	Physikalische Eigenschaften des Gels			5
				Härte (dyn/cm <sup>2</sup> )	Bruchkraft (dyn/cm <sup>2</sup> )	Konsistenz (dyn/cm <sup>3</sup> )	
Beisp. 1	gut	330	0,6	38,32 × 10 <sup>3</sup>	12,94 × 10 <sup>4</sup>	—	10
Beisp. 2	gut	360	0,8	30,77 × 10 <sup>3</sup>	9,76 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 3	gut	310	0,5	41,27 × 10 <sup>3</sup>	14,21 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 4	gut	460	0,7	28,61 × 10 <sup>3</sup>	10,22 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 5	gut	290	0,4	43,29 × 10 <sup>3</sup>	15,30 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 6	gut	620	0,9	25,20 × 10 <sup>3</sup>	8,24 × 10 <sup>4</sup>	—	15
Beisp. 7	gut	190	0,4	44,02 × 10 <sup>3</sup>	15,89 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 8	gut	360	0,6	31,73 × 10 <sup>3</sup>	10,12 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 9	gut	300	0,5	37,31 × 10 <sup>3</sup>	14,03 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 10	gut	410	0,8	30,08 × 10 <sup>3</sup>	10,00 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 11	gut	370	0,6	33,72 × 10 <sup>3</sup>	11,71 × 10 <sup>4</sup>	—	20
Beisp. 12	gut	460	0,7	28,91 × 10 <sup>3</sup>	8,76 × 10 <sup>4</sup>	—	
Beisp. 13	gut	280	0,4	39,11 × 10 <sup>3</sup>	13,19 × 10 <sup>4</sup>	—	
Vergl.-Beisp. 1	gut	350	0,5	36,37 × 10 <sup>3</sup>	12,74 × 10 <sup>4</sup>	—	
Vergl.-Beisp. 2	gut	760	0,6	0,62 × 10 <sup>3</sup>	—	4,8 × 10 <sup>4</sup>	
Vergl.-Beisp. 3	Blockierung	—	—	—	—	—	25
Vergl.-Beisp. 4	Blockierung	—	—	—	—	—	
Vergl.-Beisp. 5	gut	690	0,7	7,53 × 10 <sup>3</sup>	—	5,02 × 10 <sup>4</sup>	
Vergl.-Beisp. 6	Blockierung	—	—	—	—	—	

## Fußnoten zur Tabelle

\*) vernetztes Polyacrylsäure-Kaliumsalz,

Resin A: im Handel erhältliches vernetztes Stärke-Natriumacrylat-Pfropfcopolymeres

Resin B: vernetztes Acrylamid/Kaliumacrylat/Kalium-2-acrylamid-2-methylpropan sulfonat-Terpolymeres in einem Molverhältnis 3/4/3

\*\*) feinteiliges Siliciumdioxid

EGDG: Ethylenglykoldiglycidyläther.

Zusätzlich zu den in den Beispielen verwendeten Komponenten können in den Beispielen auch andere Komponenten, wie sie weiter oben in der Beschreibung angegeben sind, verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Wasser absorbierendes Harz, das Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als eine Aufbaukomponente desselben enthält, in Gegenwart eines Pulvers aus einem feinteiligen Metalloxid ein Vernetzungsmittel und Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung des Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wassermenge 5 bis 65 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem feinteiligen Metalloxid in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes vorliegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Harz ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem vernetzten Acryl- oder Methacrylsäurepolymeren, einem vernetzten Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropfcopolymeren, einem vernetzten Acryl- oder Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpolymeren und ihren Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem feinteiligen Metalloxid ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus feinteiligem Siliciumdioxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel eine polyfunktionelle Verbindung ist, die mit einer in dem Wasser absorbierenden Harz vorhandenen funktionellen Gruppe reagieren kann.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einer Diglycidylätherverbindung, einem polyvalenten Metallsalz und einer Hal genepoxyverbindung.